

УДК 544.421.081.7

Ю. А. Каграманов, Е. К. Киктев, В. Г. Тупоногов, А. Ф. Рыжков
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», г. Екатеринбург, Россия

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ СОРБЕНТА ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ГАЗООЧИСТКИ

Аннотация

Проведен термогравиметрический анализ оксида цинка в среде аргона при температурах до 1000 °С. Произведен нагрев окиси цинка в муфельной печи в среде воздуха до 930 °С. Рассмотрен процесс взаимодействия сорбента на основе оксида цинка с пламенем горелки. Исследованы реакции взаимодействия сорбента на основе окиси цинка с компонентами синтез газа: водородом, паром, монооксидом углерода, двуокисью углерода, сероводородом. Исследован элементный состав сорбента методом сканирующей электронной микроскопии. Построены графики зависимости изменения массы с течением времени. Выявлены кривые выделения двуокиси углерода. Исследованию подвергся гранулированный сорбент Katalco 32-4 (диаметр гранулы 3 мм), дробленый сорбент Katalco 32-4 (дисперсность 50-80 мкн), порошок окиси цинка (не более 50 мкн). Данные исследования направлены на уточнение характеристик возможных побочных реакций, возникающих в среде синтез газа, с целью их количественного описания и учета в расчетах системы сероочистки. На сегодняшний день вопрос о функционировании горячей сероочистки при температурах выше 900 °С остается открытым.

Ключевые слова: термогравиметрический анализ, цинк, муфельная печь, электронная микроскопия, сорбент.

Abstract

A thermogravimetric analysis of zinc oxide in argon was performed at temperatures up to 1000 °C. The zinc oxide was heated in a muffle furnace in air to 930 °C. The process of interaction of a zinc oxide sorbent with a burner flame is considered. The reactions of interaction of the sorbent based on zinc oxide with the components of the synthesis gas: hydrogen, steam, carbon monoxide, carbon dioxide, hydrogen sulfide are investigated. The elemental composition of the sorbent was studied by scanning electron microscopy. Graphs of the dependence of the change in the mass c over time. Carbon dioxide emission curves were revealed. The study was subjected to granular sorbent Katalco 32-4 (granule diameter 3 mm), crushed sorbent Katalco 32-4 (dispersion 50-80 microns), zinc oxide powder (not more than 50 microns). These studies are aimed at clarifying the characteristics of possible side reactions that occur in the synthesis gas environment, with a view to their quantitative description and accounting in the desulfurization system calculations. Today, the question of the functioning of hot desulfurization at temperatures above 900 °C remains open.

Key words: thermogravimetric analysis, zinc, muffle furnace, electron microscopy, sorbent.

Введение

Система сероочистки играет ключевую роль при подготовке синтез газа к сжиганию или конверсии в технологические газовые среды в металлургической и энергетических отраслях. Традиционные системы сероочистки, зарекомендовавшие себя в нефтехимии, используют отечественный ГИАП-10 [1]

в качестве сорбента, а также зарубежные Katalco 32-4, RVS-1 и пр [2]. Процесс проходит при температурах порядка 400-500 °С. При более высоких температурах сорбент быстро теряет сероёмкость. Однако, причины выхода из строя сорбента подробно не описываются в литературе. Для горячей сероочистки оптимальными температурами с точки зрения теплового баланса являются 900-1100 °С.

Параметры экспериментальных стендов

Схема экспериментального стенда №1 представлена на рисунке 1.

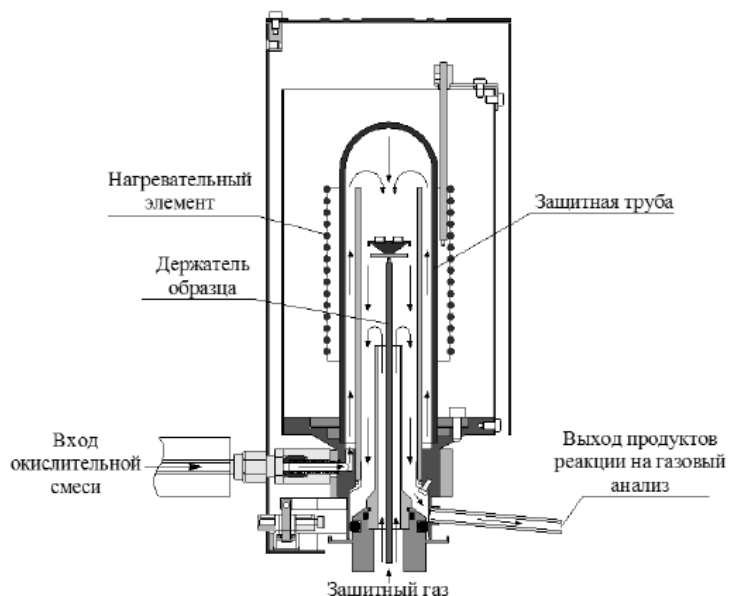


Рис. 1. Схема экспериментального стенда №1

Параметры экспериментального стенда №1 приведены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры экспериментального стенда

Технические характеристики	STA 449 F3 Jupiter, Netzsch
Конструкция	Вертикальная (обеспечивает симметрию температурного поля)
Точность измерения температуры	<0.3
Тип термопары	Термопары различной чувствительности и температурного диапазона E, K, P, S, B, W
Скорость нагрева, С/мин	0,001-50
Максимальный вес образца, г	35
Внутреннее разрешение весов, мкг	1
Дрейф весов, мкг/ч	<7
Диапазон измерений энтальпии, кДж/кг	1...1000
Точность измерения энтальпии, %	±2
Потоки газов	от 5 мл/мин до 250 мл/мин с разрешением 1 мл/мин для N2
Автоматическая смена газов	3 газа

Схема экспериментального стенда №2 представлена на рисунке 2.

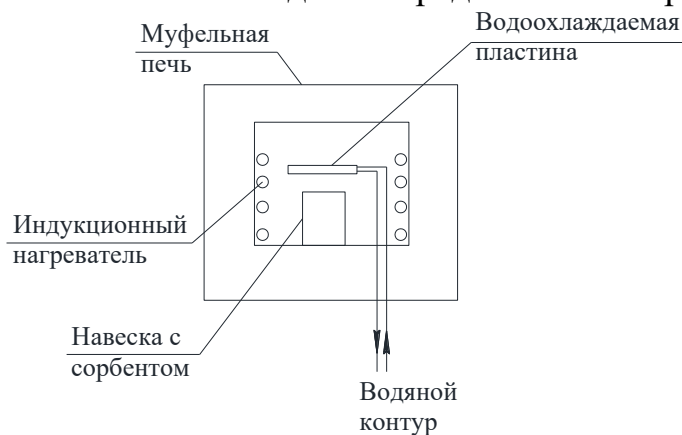


Рис. 2. Схема экспериментального стенда №2

Программа исследований

Исследовались гранулированный сорбент Katalco 32-4 (диаметр гранулы 3 мм), дробленый сорбент Katalco 32-4 (дисперсность 50-80 мкн), порошок окиси цинка (не более 50 мкн).

Элементный состав проводился методом сканирующей электронной микроскопии.

Спектрограмма для точек 2, 3 представлены на рис. 4, 5.

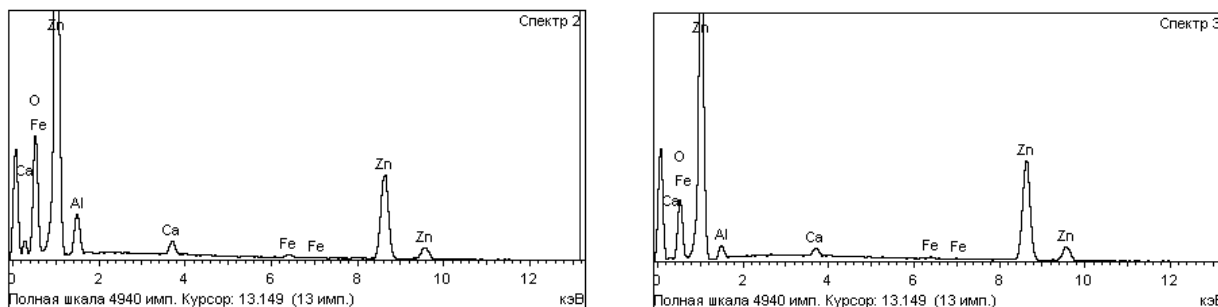


Рис. 4, 5. Спектрограммы для точек 2, 3

Обработанные данные спектрограмм приведены в таблице 2.

Таблица 2

Обработанные данные спектрограмм

Спектрограмма точки 2			Спектрограмма точки 3		
Элемент	Весовой %	Атомный%	Элемент	Весовой %	Атомный%
O K	34.41	65.18	O K	21.01	50.76
Al K	5.95	6.68	Al K	2.53	3.62
Ca K	1.51	1.14	Ca K	0.99	0.96
Fe K	0.70	0.38	Fe K	0.44	0.30
Zn K	57.43	26.62	Zn K	75.03	44.36
Итоги	100.00	100.00	Итоги	100.00	100.00

Опыт 1: на стенде №1 проводился термогравиметрический анализ дробленого сорбента Katalco 32-4 в среде аргона. Целью опыта являлось определение устойчивости образца к высоким температурам. Изначально производился базовый опыт с пустым тиглем, для определения погрешности самой установки, затем опыт повторялся уже с сорбентом. Из полученного результата вычиталась кривая базового опыта. Опыт проводился при динамическом нагреве реактора со 120 до 900 °С.

Опыт 2: на стенде №1 проводился термогравиметрический анализ порошка окиси цинка в среде аргона. Целью опыта являлось определение устойчивости образца к высоким температурам. Изначально производился базовый опыт с пустым тиглем, для определения погрешности самой установки, затем опыт повторялся уже с сорбентом. Из полученного результата вычиталась кривая базового опыта. Опыт проводился при динамическом нагреве реактора со 120 до 900 °С.

Опыт 3: на стенде №2 проводилась выдержка при температуре 930 °С крупной навески сорбента и крупной навески дробленого сорбента. Целями эксперимента были: косвенное определение состава сорбента, оценка выделений паров цинка с поверхности сорбента и дробленого сорбента, оценка тугоплавкости материалов.

Опыт 4: дробленый сорбент Katalco 32-4 помещался в пламя горелки для оценки высокотемпературной реакции взаимодействия оксида цинка с низшими углеводородами, такими, как метан, этан и пропан, а также с углеродом. Целью данного опыта являлось упрощенное воссоздание возможных процессов, возникающих при горячей сероочистке (свыше 900 °С), как синтез-газов, так и газов, получаемых на нефтехимических производствах.

Результаты исследований

Опыты 1 и 2: изменение массы с течением времени представлено на рис. 6. Кривые 1, 2, 3 соответствуют окиси цинка, гранулированному сорбенту и дробленому сорбенту.

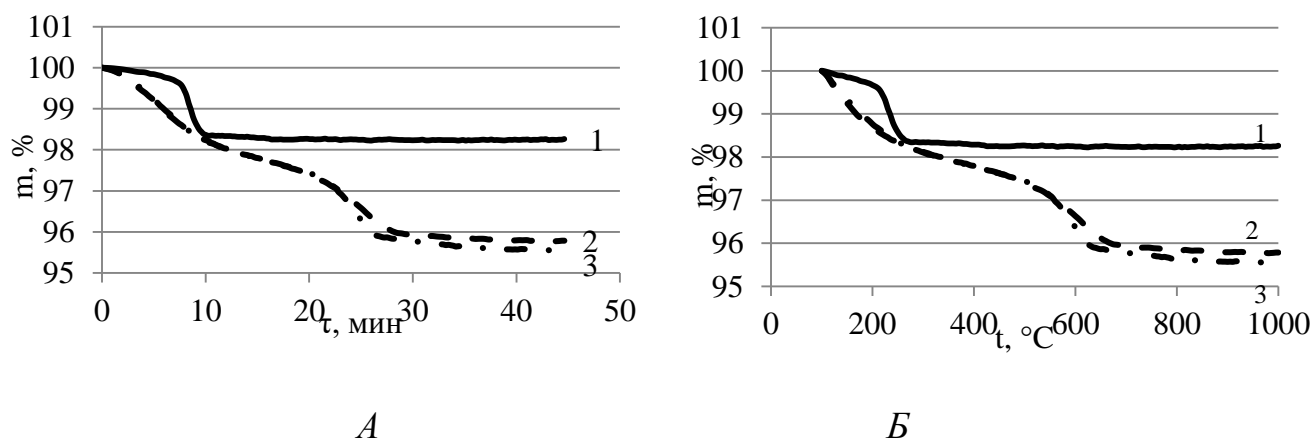


Рис. 6. *А* – изменение массы с течением времени в опыте 1;
Б – изменение массы с течением времени в опыте 2

Кривые выделения двуокиси углерода показаны на рисунок 7.

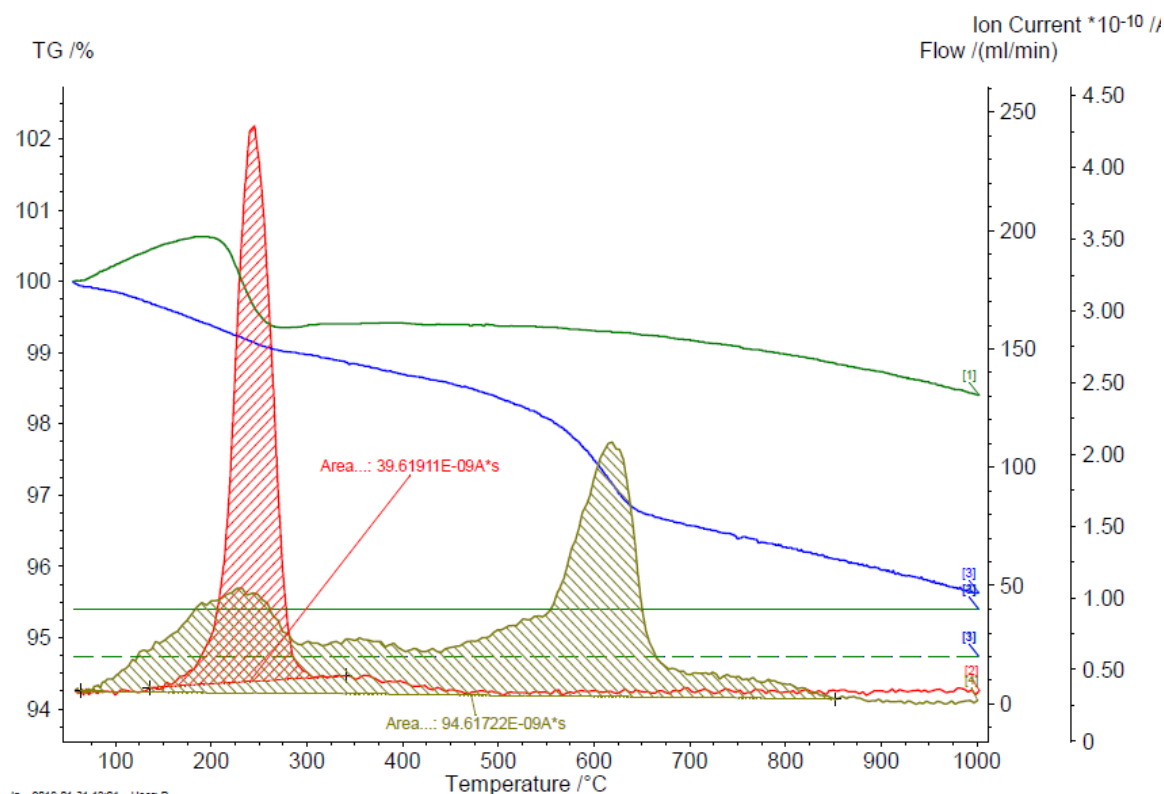


Рис. 7. Кривые выделения двуокиси углерода

Заключение

Выбросы двуокиси углерода при температурах до 300 °С могут быть связаны с осушением сорбента, помимо двуокиси углерода на масс-спектрометре были зафиксированы выход азота, кислорода и водяного пара.

Выбросы двуокиси углерода при более высоких температурах, которые были зафиксированы только на дробленом сорбенте, говорят о возникновении возможной реакции оксида цинка с углеродом. Углерод мог оказаться в составе сорбента после его дробления.

Эксперименты с цельным сорбентом подтвердили его устойчивость к высоким температурам, выделения цинка не были обнаружены. Потеря массы составила не более 5 %.

Результат взаимодействия пламени горелки и дробленого сорбента предполагает возможность реагирования оксида цинка не только с углеродом, но и с низшими углеводородами, что должно быть более тщательно проверено при термогравиметрическом анализе.

Список использованных источников

1. Огородникова С. К. Справочник нефтехимика. – Л.: Химия, 1978.
2. R. Siriwardane, «Symposium of High Temperature gas cleaning» в Durable Zinc Oxide Containing Sorbents for Moving Bed and Fluid Bed Applications, New Orleans, 1998.